

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Anerkannt nach dem Abkommen über die gegenseitige Anerkennung von Urheberscheinen und anderen Schutzdokumenten für Erfindungen vom 18.12.1976

ISSN 0433-6461

Int.Cl.³ 3(51) C 08 G 63/22
C 08 G 63/18

(11) 160 829

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2300 737

(22) 14.05.81

(45) 11.04.84

- (72) SERENKOV, VASILIJ I., SU; FAJDEL, GARRI I., SU; MARTYNOV, STANISLAV F., SU; KOLEROV, VLADIMIR S., SU; PIN, LEV D., SU; SAMOCHVALOV, ARTUR V., SU; ROZENKRANC, ALEKSANDR M., SU; MININ, VALERIJA A., SU; EMELJANOVA, AGNESSA D., SU; SILING, MIRON I., SU; ADOROVA, IRINA V., SU; ANDROSENKO, GALINA V., SU; DIETRICH, KLAUS, DD; MJULCHAUZ, CHRISTOF, DD; RAFLER, GERALD, DD; RAJNIS, GERALD, DD; FERZAJMER, HEINZ, DD; VILLE, ROLAND, DD
- (73) NII PLASTICESKICH MASS NAUCNO-PROIZVODSTVENNOGO OBEDINENIJA „PLASTMASSY“, MOSKVA, SU

(89) 2922614/23-05, SU

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON POLYBUTYLENTEREPHTHALAT

(57) Zweck der Erfindung ist es, die Produktivität des Prozesses zu steigern. Das Ziel wird dadurch erreicht, daß ein Verfahren zur Gewinnung von Polybutylenterephthalat durch Umesterung von Dimethylester der Terephthalsäure zu Butandiol-(1,4) mit Katalysator mit Destillation von Methanol und anschließender Polykondensation des gewonnenen Vorpolymers beim Schmelzen bei niedrigem Druck empfohlen wird und dabei gemäß der Erfindung das Methanol über die Absorptionskolonne destilliert wird, in die das Butandiol-(1,4) bei 100 bis 150°C bis zur vollständigen Lösung des Dimethylesters der Terephthalsäure gegeben wird, das das Methanol mitreißt. Die gewonnene Lösung wird in die Reaktionszone zurückgeführt. Dabei beträgt das Molverhältnis von Dimethylester der Terephthalsäure und Butandiol-(1,4) 1:1,1 bzw. 1,6.

230073.7

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 07.05.80

Заявка: № 2922614/23-05

МКИ²: C 08 g 63/22, C 08 g 63/16

Авторы: В.И.Серенков, Г.И.Файдель, С.Ф.Мартынов,
В.С.Колеров, Л.Д.Пин, А.В.Самохвалов,
А.М.Розенкранц, В.А.Минин, А.Д.Емельянова,
М.И.Силинг, И.В.Адорова, Г.В.Андросенко (СССР);
Клаус Дитрих, Христоф Мольхауз, Геральд Рафлер,
Геральд Райниш, Гейнц Ферзоймер, Роланд Вилле
(ГДР).

Заявитель: Научно-исследовательский институт пластичес-
ких масс научно-производственного объединения
"Пластмассы"

Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕ-
ФТАЛАТА

Изобретение относится к способу получения полибути-
лентерефталата (ПБ), который обладает комплексом ценных
свойств, позволяющих использовать его в качестве конст-
рукционного материала.

Известен способ получения полиэтилентерефталата пу-
тем взаимодействия диметилового эфира терефталевой кисло-
ты и этиленгликоля, в котором ректификационная колонна
для частичной конденсации испаряющегося этиленгликоля и
возврата его в зону реакции присоединяется к крышке пере-
этерификатора через конденсатор. Этиленгликоль, конденса-
руясь, растворяет и смывает обратно в зону реакции диме-
тиловый эфир терефталевой кислоты, осевший на стенках
конденсатора и ректификационной колонны [1].

Однако для проведения процесса переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ) 1,4-бутандиолом (БД), этот способ не пригоден, так как не позволяет вести процесс с растворением и возвращением в реактор возгоняющегося диметилового эфира терефталевой кислоты ввиду того, что температура процесса переэтерификации значительно ниже температуры кипения 1,4-бутандиола (температура кипения $229,4^{\circ}\text{C}$) и в парах, выходящих из реактора, содержится незначительное количество 1,4-бутандиола.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения полибутилентерефталата путем переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты 1,4-бутандиолом в присутствии катализатора с отгоном дистиллята метанола и последующей поликонденсацией полученного форполимера в расплаве при пониженном давлении [2].

Процесс получения полибутилентерефталата осуществляется в реакторе, снабженном на стадии переэтерификации ректификационной колонной, расположенной на крышке реактора, и конденсатором метанола, а на второй стадии поликонденсации — конденсатором 1,4-бутандиола и вакуумными ловушками, охлаждаемыми жидким азотом для вымораживания легколетучих продуктов, выделяющихся в процессе синтеза.

Процесс переэтерификации ДМТ БД проводится при $150-200^{\circ}\text{C}$. При этой температуре происходит частичная возгонка ДМТ, при этом снижается выход целевого продукта ввиду потерь ДМТ, который загрязняет отгоняемый метанол и БД, а также, конденсируясь на стенках трубопроводов и колонны, забивает их. При промышленной эксплуатации по данному способу возможно образование пробок в трубопроводах, что может привести к аварийной ситуации.

Кроме того, при ректификации дистиллятов метанола после переэтерификации и 1,4-бутандиола после поликонденсации возникают трудности с отделением чистого метанола

- 3 - 230073

и БД, так как ДМТ образует азеотропную смесь с 1,4-бутандиолом при концентрации ДМТ с 0,1 до 0,3 вес.%, что препятствует разделению данных смесей.

Целью данного изобретения является увеличение производительности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения полибутилентерефталата путем переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты 1,4-бутандиолом в присутствии катализатора с отгоном дистиллята метанола и последующей поликонденсацией полученного форполимера в расплаве при пониженном давлении метанол отгоняют через поглотительную колонну, в которую вводят 1,4-бутандиол при 100-150°C до полного растворения диметилового эфира терефталевой кислоты, уносимого метанолом, и полученный раствор возвращают в реакционную зону, причем мольное соотношение диметилового эфира терефталевой кислоты и 1,4-бутандиола составляет 1:1,1-1,6 соответственно.

Кроме того, исходный 1,4-бутандиол может содержать 20-70% 1,4-бутандиола из реактора поликонденсации.

Процесс переэтерификации проводят при 150-200°C в присутствии катализатора в реакторе, снабженном поглотительной колонной, представляющей собой любой аппарат абсорбционного типа, в котором смесь отходящих паров метанола и возгоняющегося ДМТ разделяют промывкой БД, нагретым выше температуры кипения метанола, предпочтительно до 100-150°C, так как ниже 100°C в БД остается большое количество метанола, а выше 150°C возможен унос ДМТ.

Известно, что потери БД во время переэтерификации в результате термической деструкции возрастают с увеличением мольного соотношения БД:ДМТ. В известном способе [2] 1,2% БД превращается в тетрагидрофуран при исходном соотношении ДМТ:БД, равном 1:1,4. Но, чем меньшее количество БД используется, тем количество возгоняющегося ДМТ больше. Учитывая эти явления, соотношение ДМТ:БД обычно устанавливают в пределах 1:1,6-2,5.

- 4 - 230073.7

Данное изобретение позволяет проводить процесс синтеза полибутилентерeftалата при низком мольном соотношении ДМТ:БД, равном 1:1,1-1,6, обеспечивающем минимальную циклизацию БД в тетрагидрофуран при полном использовании ДМТ.

Технологический процесс получения полибутилентерeftалата заключается в том, что исходные компоненты, состоящие из ДМТ, БД и катализатора, нагревают при непрерывном перемешивании, температура в реакторе поддерживается 150-200°C, при этом происходит реакция переэтерификации, в результате которой выделяется метанол. В условиях проведения реакции также происходит частичная возгонка ДМТ, который уносится вместе с парами метанола.

Пары метанола и ДМТ из реактора поступают по обогреваемому трубопроводу в нижнюю часть поглотительной колонны, в среднюю часть которой подается нагретый до 100-150°C БД для орошения. Циркуляция БД для орошения колонны происходит в течение всего процесса переэтерификации с помощью дозирочного насоса. При этом происходит полное растворение ДМТ в БД, а метанол проходит через колонну почти без конденсации. Верхняя часть колонны служит для отделения метанола от БД. Собранный в сборнике метанол не содержит примесей ДМТ и БД.

БД, содержащий растворенный в нем ДМТ, из поглотительной колонны направляют на следующую операцию переэтерификации в качестве добавки к исходному БД. Процесс поликонденсации форполимера проводят при 245-250°C в вакууме с остаточным давлением 0,5-5 мм рт.ст., при этом отгоняется избыточный БД, который может быть возвращен на следующую стадию в качестве обратного БД.

В качестве катализатора могут применяться любые известные катализаторы переэтерификации при синтезе полиэфиров: органические соединения титана, алюминия и так далее.

- 5 - 230073.7

Пример 1.

В аппарат емкостью 25 л загружают 7760 г ДМТ, 5760 г БД, добавляют 3,88 г тетрабутилтитаната в качестве катализатора. Через поглотительную колонну циркулирует 1440 г БД, нагретого до 100°C . Переэтерификацию проводят при постепенном повышении температуры от 150 до 200°C в течение 60 минут. Выделяющийся метанол проходит через поглотительную колонну, конденсируется в холодильнике и поступает в сборник. После отгона метанола линию с поглотительной колонной перекрывают и далее отгон избыточного БД проводят через конденсатор в сборник БД. Форконденсацию проводят при постепенном подъеме температуры от 200 до 250°C и понижении давления от атмосферного до 5 мм рт.ст. в течение 60 минут. Поликонденсацию проводят при 250°C в вакууме с остаточным давлением 0,5–5 мм рт.ст. в течение 120 минут. Полученный полибутилентерефталат выгружают из аппарата в виде жилок, которые охлаждают в водяной ванне и гранулируют. БД из поглотительной колонны далее используют в синтезе по примеру 2.

Пример 2.

В аппарат емкостью 25 л загружают раствор ДМТ в БД из поглотительной колонны после проведения предыдущего опыта (пример 1), добавляют смесь, состоящую из 7751,5 г ДМТ и 4320 г свежего БД, до достижения соотношения исходных компонентов ДМТ:БД, равного 1:1,6, и в качестве катализатора добавляют олигобутилтитанат в количестве 2,33 г. Далее процесс синтеза проводят, как приведено в примере 1.

Примеры 3–5.

Процесс получения полибутилентерефталата проводят, как описано в примере 2, за исключением исходного соотношения ДМТ:БД и температуры в поглотительной колонне, которые указаны в таблице.

Пример 6.

В аппарат емкостью 25 л загружают 7751 г ДМТ, 380 г обратного БД и раствор БД, содержащего ДМТ, из поглотитель-

- 6 - 230073.7

тельной колонны, полученные из предыдущего опыта по примеру 5, добавляют 2860 г свежего БД. В поглотительную колонну загружают 290 г БД. Далее процесс синтеза полибутилентерефталата проводят, как приведено в примере I.

Пример 7.

В аппарат загружают 7755 г ДМТ, 1060 г оборотного БД и раствор БД, содержащего ДМТ, из поглотительной колонны, полученные из предыдущего опыта по примеру 6, добавляют 4410 г свежего БД. Далее процесс синтеза полибутилентерефталата ведут, как приведено в примере I.

Технологические параметры процесса переэтерификации и характеристики БД из поглотительной колонны, дистиллята метанола, а также удельная вязкость полимера приведены в таблице.

Предложенный способ получения полибутилентерефталата позволяет увеличить производительность процесса за счет более полного использования исходных продуктов, то есть использования возогнанного ДМТ на следующей операции переэтерификации; исключения промежуточных профилактических операций очистки арматуры, трубопроводов и колонны от возогнанного ДМТ; получения свободного от примесей ДМТ дистиллята метанола; получения свободного от примесей ДМТ дистиллята БД; использования минимального соотношения ДМТ:БД, при котором циклизуется только 0,3% БД в тетрагидрофуран (по сравнению с примером по [2], в котором 1,2% БД превращается в тетрагидрофуран).

Свойства полибутилентерефталата, полученного по данному техническому решению, находятся на уровне свойств ПБ, полученного известными способами.

Предложенный способ получения полибутилентерефталата позволяет повысить безопасность процесса и исключить аварийные ситуации при образовании пробок в трубопроводах, в случае образования которых необходима экстренная остановка процесса, механическая очистка или выжигание пробок ДМТ, а в некоторых случаях даже замена участков трубопроводов.

- 7 - 230073.7

Таким образом, данное изобретение, заключающееся в том, что в способе получения ПБ путем переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты 1,4-бутандиолом в присутствии катализатора с отгоном дистиллята метанола и последующей поликонденсацией полученного форполимера в расплаве при пониженном давлении метанол отгоняют через поглотительную колонну, в которую вводят 1,4-бутандиол при 100-150°C до полного растворения диметилтерефталата, уносимого метанолом, и полученный раствор возвращают в реакционную зону, причем мольное соотношение диметилового эфира терефталевой кислоты и 1,4-бутандиола составляет 1:1,1-1,6 соответственно, позволяет увеличить производительность процесса.

- 8 - 230073.7

Таблица

Характеристика технологических параметров процесса
переэтерификации и удельной вязкости полимера

№ п.п.	Пример	Соотношение ДМТ:БД	Содержа- ние обо- ротного БД в ис- ходном	Содержа- ние БД из колонны в смеси БД	Температу- ра БД в колонне
		МОЛЬ:МОЛЬ	%	%	°C
1	2	3	4	5	6
1	1	1:1,6	-	-	100
2	2	1:1,6	-	25	100
3	3	1:1,3	-	31	120
4	4	1:1,1	-	40	130
5	5	1:1,1	-	38	150
6	6	1:1,3	70	31	150
7	7	1:1,6	20	5	120
8	Контроль- ный при- мер*	1:1,6	Без поглотительной колонны		

* - Процесс воспроизведен в соответствии с техническим
решением [2].

- 9 - 230073.7

Продолжение таблицы

№ п. из колонны	Состав примесей БД		Состав примесей дис- тиллята метанола		η _{уд.}
	ДМТ	Метанол	ДМТ	БД	
	%	%	%	%	
I	7	8	9	10	II
1	0,59	5	0,0	0,1	0,53
2	0,60	4,9	0,0	0,1	0,54
3	1,4	3,6	0,0	0,1	0,53
4	2,3	2,8	0,0	0,0	0,52
5	2,4	2,0	0,0	0,0	0,54
6	1,6	1,8	0,0	0,0	0,54
7	0,62	3,7	0,0	0,1	0,52
8			0,4	1,9	0,52

η_{уд.} - Определяется в м-крезоле при 20°C, концентрация
0,5 мг/дл.

- 10 - 230073 7

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полибутилентерефталата путем перэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты 1,4-бутандиолом в присутствии катализатора с отгоном дистиллята метанола и последующей поликонденсацией полученного форполимера в расплаве при пониженном давлении, отличающийся тем, что, с целью увеличения производительности процесса, метанол отгоняют через поглотительную колонну, в которую вводят 1,4-бутандиол при 100-150°C до полного растворения диметилового эфира терефталевой кислоты, уносимого метанолом, и полученный раствор возвращают в реакционную зону, причем мольное соотношение диметилового эфира терефталевой кислоты и 1,4-бутандиола составляет 1:1,1-1,6 соответственно.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходный 1,4-бутандиол содержит 20-70% 1,4-бутандиола из реактора поликонденсации.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент Японии № 48-7260, кл. 26(5) D 12, опубликованный в 1973 году.

2. Патент США № 3635899, кл. 260-75 M, опубликованный в 1972 году (прототип).

111 111

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.